

**BEST AVAILABLE COPY**

L22 ANSWER 54 OF 135 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN  
AN 132:94160 CA  
ED Entered STN: 11 Feb 2000  
TI Two color formation polyester composition and two-colored product made from the same  
IN Katsumata, Toru; Suzuki, Katsutoshi; Furui, Kenji  
PA Polyplastics Co., Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 11 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT Patent  
LA Japanese  
IC ICM C08L067-02  
ICS B29C045-16; B60R013-02; B60R013-04; C08K003-00; C08K007-02;  
C08L025-04; C08L051-04; C08L067-02; C08L069-00  
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
Section cross-reference(s): 38

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2000007902	A2	20000111	JP 1998-175127	19980622
	JP 3576386	B2	20041013		
PRAI	JP 1998-175127		19980622		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2000007902	ICM	C08L067-02
	ICS	B29C045-16; B60R013-02; B60R013-04; C08K003-00; C08K007-02; C08L025-04; C08L051-04; C08L067-02; C08L069-00
	IPCI	C08L0067-02 [ICM, 7]; B29C0045-16 [ICS, 7]; B60R0013-02 [ICS, 7]; B60R0013-04 [ICS, 7]; C08K0003-00 [ICS, 7]; C08K0007-02 [ICS, 7]; C08L0025-04 [ICS, 7]; C08L0051-04 [ICS, 7]; C08L0067-02 [ICS, 7]; C08L0069-00 [ICS, 7]
	IPCR	B29C0045-16 [I,A]; B29C0045-16 [I,C*]; B60R0013-02 [I,A]; B60R0013-02 [I,C*]; B60R0013-04 [I,A]; B60R0013-04 [I,C*]; C08K0003-00 [I,A]; C08K0003-00 [I,C*]; C08K0007-00 [I,C*]; C08K0007-02 [I,A]; C08L0025-00 [N,C*]; C08L0025-04 [N,A]; C08L0051-00 [N,C*]; C08L0051-04 [N,A]; C08L0067-00 [I,C*]; C08L0067-02 [I,A]

AB The composition comprises a polyester of poly(alkylene terephthalate) and/or poly(alkylene naphthalate) containing a styrene polymer 10-100, a polycarbonate 0-30 and an inorg. filler 10-150 phr. Thus, a product was prepared by secondary injection molding a composition of poly(butylene terephthalate) containing Cevian V 660SF (acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer) 20 and glass fiber 40 phr on a primary extrudate in a cavity at 2.0 m/min, 600 kg/cm<sup>2</sup> and 260° from a nozzle into a cavity having temperature 90°.

ST two color formation polyester extrudate; polybutylene terephthalate blend ABS extrudate; glass fiber reinforced polyester secondary extrusion

IT Reinforced plastics

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(glass fiber-reinforced; two color formation polyester composition and two-colored product made from the same)

IT Coloring materials

Extrusion of plastics and rubbers  
(two color formation polyester composition and two-colored product made from the same)

IT Carbon fibers, uses

Glass beads

Glass fibers, uses

Kaolin, uses

Mica-group minerals, uses

RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(two color formation polyester composition and two-colored product made from  
the same)

IT Polycarbonates, uses  
Polyesters, uses  
Polymer blends  
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); POF (Polymer in  
formulation); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process);  
USES (Uses)  
(two color formation polyester composition and two-colored product made from  
the same)

IT 9003-56-9, Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer  
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); POF (Polymer in  
formulation); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process);  
USES (Uses)  
(Cevian V 660SF; two color formation polyester composition and two-colored  
product made from the same)

IT 14807-96-6, Talc, uses  
RL: MOA (Modifier or additive use); USES (Uses)  
(two color formation polyester composition and two-colored product made from  
the same)

IT 24968-12-5, Poly(butylene terephthalate) 26062-94-2,  
1,4-Butanediol-terephthalic acid copolymer 26299-47-8, Vitax V 6700  
30580-17-7, 1,4-Butanediol-isophthalic acid-terephthalic acid  
copolymer 193766-58-4, Novalloy S 1100  
RL: PEP (Physical, engineering or chemical process); POF (Polymer in  
formulation); TEM (Technical or engineered material use); PROC (Process);  
USES (Uses)  
(two color formation polyester composition and two-colored product made from  
the same)

**Disclaimer:**

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the NCIPI, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

**Notes:**

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (\*\*\*\*).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 03:43:15 JST 07/04/2006

Dictionary: Last updated 06/16/2006 / Priority: 1. Chemistry

---

## CLAIMS

---

**[Claim(s)]**

[Claim 1] (A) At least a kind of polyester system resin 100 weight part chosen from polyalkylene terephthalate system resin and polyalkylene naphthalate system resin, (B) The resin composition thing for two color molding containing styrene resin 10 - 100 weight parts, (C) polycarbonate system resin 0 - 30 weight parts and the (D) inorganic bulking agent 10 - 150 weight parts.

[Claim 2] The resin composition thing according to claim 1 with which polyester system resin consists of polybutylene terephthalate system resin.

[Claim 3] The resin composition thing according to claim 1 which is copoly ester in which polyester system resin includes 5 to 40 weight % of a comonomer unit.

[Claim 4] The resin composition thing according to claim 3 whose comonomers are isophthalic acid and/or alkylene glycol.

[Claim 5] The resin composition thing for two color molding according to claim 1 whose fusing point of polyester system resin is 150-230 degrees C.

[Claim 6] The resin composition thing according to claim 1 whose styrene resin is an acrylonitrile styrene copolymer or rubber denaturation styrene resin.

[Claim 7] The resin composition thing according to claim 1 with which an inorganic bulking agent contains a fibrous filler and/or a non-fibrous filler.

[Claim 8] The resin composition thing according to claim 1 with which the inorganic bulking agent was chosen from glass fiber, carbon fiber, a glass bead, a milled fiber, a talc, mica, and kaolin and which is a kind at least.

[Claim 9] The secondary molding resin composition which is a resin composition thing for fabricating secondarily to the basic material which consisted of rubber denaturation styrene resin at least, and consists of polyalkylene terephthalate system resin, styrene resin, and an inorganic bulking agent.

[Claim 10] (A) At least a kind of polyester system resin 100 weight part chosen from polyalkylene terephthalate system resin and polyalkylene naphthalate system resin, (B) The manufacture method of the resin composition thing for two color molding which mixes styrene resin 10 - 100 weight parts, (C) polycarbonate system resin 0 - 30 weight parts and the (D) inorganic bulking agent 10 - 150 weight parts.

[Claim 11] The two-color-molding article with which it is the two-color-molding article which consisted of a basic material and secondary material, and said secondary material consists of resin composition things according to claim 1.

[Claim 12] The two-color-molding article according to claim 11 with which the basic material consists of rubber denaturation styrene resin at least.

[Claim 13] The two-color-molding article according to claim 11 with which the basic material consists of combination of AAS resin, ABS plastics or these resin, and polycarbonate system resin.

[Claim 14] The two-color-molding article according to claim 11 whose mold goods are automatic exterior parts in the car.

[Claim 15] The manufacture method of the two-color-molding article which carries out the injection molding of the resin composition thing according to claim 1 to a basic material.

## DETAILED DESCRIPTION

---

### [Detailed Description of the Invention]

#### [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin composition thing for two color molding, and a two-color-molding article. In more detail, it excels in moldability to a basic material (primary mold goods), and is related with the resin composition thing for two color molding (especially resin composition thing for secondary material) which can give high adhesion, and the two-color-molding article using it.

#### [0002]

[Description of the Prior Art] Since crystalline thermoplastic polyester resin, especially polybutyrene terephthalate resin are excellent in a mechanical property, an electrical property, and other physical variances and chemical property and its workability is good, It is used for extensive uses, such as a car, and electricity, electronic parts, as engineering plastics.

Crystalline thermoplastic polyester resin is its purpose which it is used for various mold goods even when it is independent, but improves the character, especially a mechanical property depending on a field of the invention, and blending various strengthening agents, an additive, etc. is performed. In such high machine hardness and the field as which rigidity is required, fibrous strengthening agents, such as glass fiber and carbon fiber, are usually used.

[0003] On the other hand, after fabricating specific resin (basic material) by a two-color-

molding method among multi-color molding (or multiplex shaping) methods and obtaining primary shaping resin, other resin (secondary material) can be fabricated to this basic material, and the mold goods in the state where two sorts of resin stuck can be obtained. By such a two-color-molding method, the composite molding article which discovers the characteristics of each resin can also be obtained, for example, using the resin with which character differs as a basic material and secondary material. It is also possible to perform two color molding in recent years by the DSI method (die slide molding method), the DRI method (Di rotary molding method), etc. which enabled simultaneous shaping, moving a metal pattern. However, in two color molding, the adhesion of a basic material and secondary material poses a problem. When adhesion is not enough, it is difficult for 2 material to exfoliate easily from a faying surface, and to give sufficient function for mold goods.

[0004] In order to improve adhesion, many methods of making shaping working temperature of secondary material high compared with it of a basic material are adopted, but since shaping working temperature and thermal stability are restrained in secondary material, in addition to a narrow thing, the range which can be applied and developed cannot obtain sufficient adhesion. When it is resin of a kind with which especially a basic material and secondary material differ from each other, it is difficult to obtain high adhesion hardness by the above-mentioned method.

[0005] The composite molding article excellent in the airtightness which made one fabricate the primary mold goods which consist of amorphous thermoplasticity polyester resin, and polyalkylene terephthalate system resin, and adhesion is indicated by JP,H9-141686,A. However, the basic material is restrained by amorphous thermoplasticity polyester resin by this literature.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, in two color molding, even if the purpose of this invention differs in resin of a primary side, and resin of the downstream, there is in offering the two-color-molding article using the resin composition thing for two color molding and it which can attain stable moldability and high adhesion. Even if other purposes of this invention do not make a secondary molding temperature so high, there are in offering the two-color-molding article using the secondary molding resin composition and it which can improve adhesion. The purpose of further others of this invention is to offer the two-color-molding article and the resin composition thing for two color molding which have high mechanical hardness. Another purpose of this invention is high gloss, and there is appearance in offering a good two-color-molding article.

[0007]

[Means for Solving the Problem] By using combining polyalkylene terephthalate and/or polyalkylene naphthalate, styrene resin, and an inorganic bulking agent as a result of

examination wholeheartedly in order that this invention persons may attain said purpose In two color molding, even if the secondary molding temperature was low, it found out that adhesion and two-color-molding nature were improvable, and this invention was completed.

[0008] [ namely, the resin composition thing for two color molding of this invention ] (A) At least a kind of polyester system resin 100 weight part chosen from polyalkylene terephthalate system resin and polyalkylene naphthalate system resin, (B) It consists of styrene resin 10 - a 100 weight part grade, (C) polycarbonate system resin 0 - a 30 weight part grade and a (D) inorganic bulking agent 10 - a 150 weight part grade. Said polyester system resin may include about 5 to 40weight % of the comonomer unit, and styrene resin may be acrylonitrile styrene resin, rubber denaturation styrene resin, etc. A fibrous filler, a non-fibrous filler, etc. can be used as said inorganic bulking agent.

[0009] Moreover, it sets in the two-color-molding article constituted from the manufacture method, basic material (primary side resin), and secondary material (downstream resin) of said resin composition thing for two color molding by this invention. The manufacture method of the two-color-molding article which carries out the injection molding of said resin composition thing is also included to the two-color-molding article using said resin composition thing as secondary material, and a basic material. In addition, in this Description, a basic material and primary mold goods may be the mold goods with which the mold goods with which secondary shaping is presented were meant, and the compound unification not only of single resin mold goods but two or more resin mold goods was carried out.

[0010]

[Embodiment of the Invention] The resin composition thing for two color molding of this invention consists of at least a kind of polyester system resin chosen from (A) polyalkylene terephthalate system resin and polyalkylene naphthalate system resin, (B) styrene resin, and a (D) inorganic bulking agent. Said resin composition thing may also contain (C) polycarbonate system resin further.

[(A) polyester system resin] As polyester system resin (A), polyalkylene terephthalate system resin and polyalkylene naphthalate system resin can be used. To polyester system resin (A), for example Polyethylene terephthalate, Polyalkylene terephthalate, such as polybutylene terephthalate (it is Pori C2-4 especially alkylene terephthalate), Polyalkylene naphthalate, such as polyethylenenaphthalate and polybutylene naphthalate (it is Pori C2-4 especially alkylene naphthalate), Alkylene terephthalate and/or alkylene naphthalate are made into a main unit. The copoly ester which at least one component replaced by other dicarboxylic acid (comonomer) and other diols (comonomer) among a dicarboxylic acid component (terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid) and alkylene glycol is contained. These polyester system resin is independent, or it can be used, combining it two or more sorts.

[0011] Desirable polyester system resin is polybutylene terephthalate system resin and

polybutylene naphthalate system resin, especially polybutylene terephthalate system resin. These resin is obtained by, for example, carrying out the polycondensation of the derivative of terephthalic acid, naphthalene dicarboxylic acid, or those ester formation nature, and butanediol (especially 1, 4-butanediol) or the derivative in which the ester formation is possible. Copoly ester is contained in desirable polyester system resin. copoly ester -- usually -- 1-40mol % -- desirable -- 5-40mol % -- it has an about [ 10-30 mol % ] comonomer unit especially.

[0012] As dicarboxylic acid components other than terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid (comonomer component) for example, aliphatic series dicarboxylic acid (for example, succinic acid, adipic acid, and pimelic acid --) Suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, dodecane dicarboxylic acid, hexadecane dicarboxylic acid, with a carbon number of about six to 40 of dimer acid etc. dicarboxylic acid -- desirable -- with a carbon number of about six to 14 dicarboxylic acid -- alicycle group dicarboxylic acid (for example, 1 and 4-cyclohexane dicarboxylic acid --) With a carbon number of about eight to 12 of 1, 3-cyclohexane dicarboxylic acid, 1, and 2-cyclohexane dicarboxylic acid etc. dicarboxylic acid, aromatic dicarboxylic acid (for example, isophthalic acid, phthalic acid, and diphenyl dicarboxylic acid --) With a carbon number of about eight to 14 of difenoxicarboxylic acid, diphenyl ether dicarboxylic acid, diphenylsulfone dicarboxylic acid, etc. dicarboxylic acid or those ester formation nature derivatives are mentioned. As a dicarboxylic acid component, moreover, a tetrahydrophthal acid, tetrahydro terephthalic acid, While also being able to use halogen content dicarboxylic acid, such as alicycle group dicarboxylic acid, such as tetrahydro isophthalic acid and himic acid, tetrabromo phthalic acid, tetrabromo terephthalic acid, tetrachlorophthalic acid, and a beef fat acid As an equivalent component, p-beta-hydroxy ethoxy benzoic acid, para hydroxybenzoic acid, You may use lactone, such as hydroxycarboxylic acid, such as hydroxyphenyl acetic acid, hydroxy naphthoic acid, glycolic acid, and hydroxy caproic acid, propiolactone, butyrolactone, caprolactone, and valerolactone, etc. Dicarboxylic acid components other than terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid are independent, or you may use them, combining them two or more sorts. Furthermore, you may use together multivalent carboxylic acid, such as trimellitic acid, trimesic acid, and pyromellitic acid, etc. if needed.

[0013] [ dicarboxylic acid components other than desirable terephthalic acid and/or naphthalene dicarboxylic acid ] With a carbon number of about eight to 12 of with a carbon number of about (preferably about six to 12 carbon number) six to 14 of adipic acid, sebacic acid, etc. aliphatic series dicarboxylic acid, isophthalic acid, phthalic acid, etc. aromatic dicarboxylic acid or these derivatives (acid anhydride or lower alkyl ester) are contained. Adipic acid, isophthalic acid, etc. are mentioned as a still more desirable dicarboxylic acid component.

[0014] As a diol component (comonomer component), with a carbon numbers [ other than

butanediol] of about two to 12 alkylene glycol for example, ethylene glycol, trimethylene glycol, and propylene glycol -- Tetramethylene glycol, hexamethylene glycol, octanediol, A with a carbon numbers [, such as deca methylene glycol, neopentyl glycol, 1, and 3-octanediol, ] of about two to ten aliphatic series glycol, The carbon number of a polyoxy-alkylene-glycol [alkylene group is two to about four. The glycol which has two or more oxy-alkylene units, for example, a JI (oxyethylene) glycol, A JI (oxypropylene) glycol, a JI (oxy-tetramethylen) glycol, A bird (oxyethylene) glycol, a bird (oxypropylene) glycol, ], such as a bird (oxy-tetramethylen) glycol, the diol which consisted of polyester oligomers which have hydroxyl in both ends, alicycle group diols (for example, cyclohexane diol, 1, and 1-cyclohexane dimethyol, 1, 4-cyclohexane dimethyol, hydrogenation bisphenol A, etc.) and aromatic series diol [-- for example Bisphenol A [2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane], Diethoxy bisphenol A, 4, and 4'-dihydroxy biphenyl, Dihydroxy phenyl ether, 2, and 2-\*\*\*\*- (4-beta-hydroxy ethoxy phenyl) propane, Others, hydroquinone, etc. which are], such as 2 and 2-\*\*\*\*- (4-beta-hydroxy propoxy phenyl) propane, 2, and 2-\*\*\*\*- (4-beta-hydroxy ethoxy phenyl) sulfone, a xylene glycol, and naphthalene diol, etc. are mentioned.

[0015] As a diol component, for example The alkylene oxide addition product of bisphenol A (For example, 2mol of ethyleneoxide addition product, 3mol of propylene oxide addition product, etc.) etc. -- alkylene oxide addition diol -- Halogenation diols, such as an alkylene oxide (ethyleneoxide, propylene oxide, etc.) addition product of tetrabromobisphenol A and tetrabromobisphenol A, can also be used. Furthermore, you may use together polyols, such as glycerol, trimethylol propane, trimethylolethane, and pentaerythritol, or the ester formation nature derivative of those if needed.

[0016] These diol components are independent, or you may use them, combining them two or more sorts. a desirable diol component -- with a carbon number of about two to six normal chain-like alkylene glycol (ethylene glycol --) The polyoxy alkylene glycol [glycol including Pori (oxy-normal chain-like C2-4 alkylene) units, such as diethylene glycol,] which has the oxy-alkylene unit whose number of repetitions is two to about four, such as 1 and 4-butanediol, 1, 4-cyclohexane dimethyol, Especially alkylene glycol is desirable.

[0017] In said denaturation polyester system resin, the denaturation machines (comonomer residue) to introduce are isophthal acid residue and/or an alkylene glycol residue preferably. Denaturation polybutylene terephthalate system resin is desirable also in the denaturation polyester system resin which makes isophthalic acid and/or alkylene glycol a comonomer especially.

[0018] Unless melt molding nature etc. is spoiled, polyester system resin may have not only the shape of a normal chain but branched chain structure, and the bridge may be constructed over it.

[0019] You may use denaturation polyester system resin together with non-denaturalized

polyester system resin (especially a polybutylene terephthalate homopolymer, a polybutylene naphthalate homopolymer, etc.). Moreover, as long as it is required, you may use polyester system resin together with a polyester elastomer, liquid crystallinity polyester, etc.

[ denaturation ester system resin including the above comonomer units ] When fusion working temperature falls compared with native polyester system resin and it is used as \*\* primary side resin (basic material), Since a melting temperature difference with downstream resin (secondary material) spreads, when adhesion improves and it uses it as \*\* downstream resin (secondary material), while adhesion improves, thermal disassembly of a basic material is controlled, and the obtained two-color-molding article controls generation of \*\*\*\*, has good appearance, and shows the outstanding moldability. If it uses as secondary molding resin \*\* especially, even if the fusion working temperature of a basic material is low, characteristics, such as adhesion and moldability, are greatly improvable.

[0020] For any it shall be used between a basic material and secondary material depends, and the fusing point of said denaturation polyester system resin is adjusted, for example, is about 160-220 degrees C preferably 150-230 degrees C. Moreover, 10-45J /of heat of dissolution of denaturation polyester system resin is [ g ] about 15-40 J/g preferably, for example. In addition, in two color molding, the melting temperature of secondary material is usually high compared with the melting temperature of a basic material. the molecular weight in particular of polyester system resin is not restricted -- for example, the weight average molecular weight 10,000-500,000 -- it can choose from about 20,000 to 200,000 range preferably.

[0021] [ this invention ] by adding (B) styrene resin to (A) polyester system resin In two color molding, without raising the melting temperature of secondary material to a degree very much, even if it uses as any of a basic material and secondary material, adhesion with partner material can be improved and the machine hardness of mold goods can be improved in connection with it.

[(B) Styrene resin] Styrene resin can consist of independent or a copolymer of an aromatic vinyl compound, a copolymer of an aromatic vinyl compound and a copolymeric vinyl monomer, and rubber denaturation styrene resin. As said aromatic vinyl compound, styrene, alkyl styrene for example, vinyltoluene, such as o-, m-, and p-methyl styrene, -- alpha-alkyl styrene (for example, alpha-methylstyrene etc.), such as p-ethyl styrene, p-isopropyl styrene, butyl styrene, and p-t-butyl styrene, HAROSUCHIREN (for example, o-, m- and p-chloro styrene, p-bromostyrene, etc.), etc. can be illustrated. These aromatic vinyl monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. Styrene, vinyltoluene, alpha-methylstyrene, etc. are contained in a desirable styrene monomer, and especially styrene is desirable.

[0022] As a copolymeric vinyl monomer, for example Acrylonitrile (meta), Acrylic acid alkyl ester, a vinyl ester system monomer (vinyl acetate etc.), (Meta) Hydroxyl content monomer

[hydroxyethyl (meta) acrylate, Hydroxy C1-4, such as hydroxypropyl (meta) acrylate], such as alkyl (meta) acrylate, A glycidyl group content monomer [glycidyl (meta) acrylate] etc., a carboxyl group containing monomer [(meta) acrylic acid, maleic anhydride, fumaric acid], etc., imido system monomers (maleimide, N-methyl maleimide, N-phenyl maleimide, etc.), etc. are mentioned. In acrylic acid alkyl ester, methyl acrylate (meta), (Meta) Ethyl acrylate, butyl acrylate (meta), acrylic acid (meta) t-butyl, (Meta) (Meta) Acrylic acid (meta) C1-20 alkyl ester, such as acrylic acid hexyl, acrylic acid (meta) octyl, acrylic acid (meta) 2-ethylhexyl, and acrylic acid (meta) lauryl, is contained. These vinyl monomers are independent, or they can be used, combining them two or more sorts.

[0023] Desirable styrene resin An acrylonitrile styrene copolymer (AS resin), They are a methacrylic acid methyl styrene copolymer (MS resin) and rubber denaturation styrene resin (for example, copolymer of the nature polymer of rubber, an aromatic vinyl compound, and copolymeric vinyl monomers, such as acrylonitrile). Rubber denaturation styrene resin consists of a copolymer of said styrene resin and the nature polymer of rubber, for example, a random copolymer, a graft copolymer, and a block copolymer. Micro domain structure in particular is not restricted in rubber denaturation styrene resin.

[0024] In rubber denaturation styrene resin, butadiene rubber, styrene-butadiene rubber, polyisoprene rubber, an ethylene-vinylacetate copolymer, acrylic rubber, ethylene-propylene rubber (EPDM), chlorinated polyethylene, etc. can be used as said nature polymer of rubber. these rubber components are independent -- or two or more sorts can be used, combining.

[0025] As desirable rubber denaturation styrene resin, styrene butadiene styrene (SBS resin), Styrene isoprene styrene (SIS resin), acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS plastics), An acrylonitrile acrylic rubber styrene copolymer (AAS resin), An acrylonitrile chlorination polyethylene styrene copolymer (ACS resin), An acrylonitrile ethylene-propylene rubber styrene copolymer, an acrylonitrile EPDM-styrene copolymer (AES resin), methacrylic acid methyl Butadiene Styrene (MBS resin), etc. can be illustrated. ABS plastics, AAS resin, AES resin (especially ABS plastics), etc. are desirable in particular. these resin is independent -- or two or more sorts can be used, combining.

[0026] In the resin composition thing for two color molding of this invention, [ the rate of styrene resin ] as opposed to said polyester system resin 100 weight part -- a 10 - 100 weight part (for example, 10 - 80 weight part) -- it is 10 - 60 weight part (for example, 15 - 50 weight part) grade preferably, and is usually 20 - 50 weight part grade. The solidification velocity of styrene resin of a resin composition thing is quick in under 10 weight parts, and probably because the degree of invasion to the resin composition thing surface falls [ styrene resin ], adhesion with a basic material falls in two color molding. Moreover, when 100 weight parts are exceeded, the increase in a molding cycle and the thermal stability fall at the time of fusion arise, or there is a possibility that a mold-release characteristic may fall.

[0027] In the resin composition thing for two color molding of this invention, (C) polycarbonate system resin may be added if needed, and adhesion with partner material may be raised in it. By combining with crystalline polyester system resin, such as polybutylene terephthalate resin, since polycarbonate system resin is amorphism nature Crystallization velocity can be reduced, and solidification velocity can be delayed, and the interface adhesion of polybutylene terephthalate resin and styrene resin is raised effectively.

[0028] [(C) polycarbonate system resin] Polycarbonate system resin (for example, polycarbonate) is obtained by making dihydric phenol and a carbonate precursor react with a solution technique or scorification.

[0029] As desirable dihydric phenol, for example 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) propane (synonym bisphenol A), Bis(4-hydroxyphenyl) methane, 1, and 1-bis(4-hydroxyphenyl) ethane, 1 and 1-bis(4-hydroxyphenyl) butane, 2, and 2-bis(4-hydroxy 3, 5-dimethylphenyl) propane, 2 and 2-bis(4-hydroxy 3,5-dibromo phenyl) propane, 2 and 2-bis(4-hydroxy 3-methylphenyl) propane, bis(3, 5-dibromo 4-hydroxyphenyl) propane, A screw Bis(4-hydroxyphenyl) alkane, such as propane; Bis(4-hydroxyphenyl) cycloalkane; 2, such as 2 and 2-bis(4-hydroxyphenyl) cyclopentane, 2-screw (3, 5-dichloro 4-hydroxyphenyl) Screws, such as sulfide (4-hydroxyphenyl) (4-hydroxyphenyl) sulfide; -- bis(4-hydroxyphenyl) sulfone; -- bis(4-hydroxyphenyl) sulfoxide; -- bis(4-hydroxyphenyl) ether; -- hydroquinone; -- 4 and 4-dihydroxy biphenyl etc. is mentioned. These dihydric phenol is independent, or it can be used, combining it two or more sorts. Bis(4-hydroxyphenyl) alkane, especially bisphenol A are especially contained in desirable dihydric phenol. These dihydric phenol may be the homopolymers or copolymers of dihydric phenol. Moreover, you may be thermoplastic random branching polycarbonate to which polyfunctional aromatic series was made to react with dihydric phenol and/or a carbonate precursor.

[0030] As a carbonate precursor, carbonyl halide (typically carbonyl chloride), carbonyl ester (typically diphenyl carbonate), or a HAROHORU mate (typically dihaloformate of dihydric phenol) is mentioned, and these can be used as a mixture. The obtained polycarbonate resin is independent or may be used two or more sorts.

[0031] As polycarbonate system resin, the polycarbonate resin (especially bisphenol A type polycarbonate resin) which has a bisphenol frame is used in many cases. The polycarbonate system resin used for this invention has the especially desirable thing of a high flow. The viscosity average molecular weight of polycarbonate system resin is 1x10<sup>4</sup> to 10x10<sup>4</sup>, for example. It is a grade.

[0032] (C) the rate of polycarbonate system resin receives polyester system resin 100 weight parts, such as (A) polybutylene terephthalate system resin, -- 0 - 30 weight part -- it is 5 - 20 weight part grade preferably. If 30 weight parts are exceeded comparatively, when [ of polycarbonate system resin ] using a resin composition thing as secondary material, while the

thermal stability of said polyester system resin falls, it will be necessary to make shaping working temperature high, and there is a possibility that a molding cycle may extend or resin of partner material may decompose.

[(D) Inorganic bulking agent] The (D) inorganic bulking agent gives high machine hardness, impact strength, and a heat-resisting property to mold goods. Said inorganic bulking agents may be any of a fibrous filler and a non-fibrous filler, and may be used as both mixture. As a fibrous filler, glass fiber, an asbestos fiber, carbon fiber, Inorganic fiber-like substances, such as ceramic fiber (a silica fiber, silica alumina fiber, a zirconia fiber, boron nitride fiber, silicon nitride fiber, boron fiber, potassium titanate, etc.), whiskers, and metal fibers (stainless steel, an aluminium, titanium, copper, brass, etc.), etc. can be illustrated. Especially glass fiber, carbon fiber, etc. are desirable. In addition, the organic matter fibrous materials (for example, polyamide resin (aromatic polyamide etc.), a fluororesin, an acrylate resin, etc.) of a high-melting point etc. are contained in the inorganic bulking agent of this invention.

[0033] As a non-fibrous filler, carbon black, silica, quartz powder, a glass bead, glass powder, a milled fiber, and silicate (a calcium silicate and kaolin --) metal oxides (iron oxide --), such as a talc, Clay, a diatom earth, and UORASUTONAITO Metallic carbonate (calcium carbonate, magnesium carbonate, etc.), sulfate (calcium sulfate, barium sulfate, etc.), Ceramics Sub-Division (silicon carbide, boron nitride, boron nitride, etc.), various metal powder, etc., such as titanium oxide, zinc oxide, and alumina, are mentioned. As a tabular bulking agent, mica, a glass flake, various metallic foils, etc. can be illustrated among non-fibrous fillers.

[0034] As a non-fibrous filler, the first [ an average of ] particle diameter Moreover, 20 micrometers or less (For example, about 0.5-20 micrometers), granular [ desirable ] or desirable tabular bulking agents (for example, a glass bead, a milled fiber, a talc, kaolin, mica, etc.) about 0.5 - 15 micrometer (for example, 1.0-10 micrometers), etc. are desirable.

[0035] these bulking agents are independent -- or -- two or more sorts can be used, combining -- said fibrous filler (especially) The combination of glass fiber or carbon fiber, and a non-fibrous filler (especially first [ an average of ] particle diameter the shape of a powder or a tabular bulking agent of 20 micrometers or less) is desirable when obtaining the two-color-molding article which has high mechanical hardness and size stable precision especially, and has good appearance characteristics.

[0036] When using these bulking agents, as long as it is required, you may use a convergence agent or a finishing agent (functionality finishing agent). As a convergence agent or a finishing agent, functionality compounds, such as epoxy compound, an isocyanate system compound, the Silang system compound, and a titanate compound, etc. are contained, for example. A surface treatment or convergence treatment may be beforehand performed to said bulking agent, and it may add a convergence agent or a finishing agent with a bulking agent in the case of material preparation.

[0037] the amount of the inorganic bulking agent (D) used can be chosen in the range which does not spoil mechanical hardness, adhesion, etc. of mold goods -- a 10 per (A) polybutyrene-terephthalate-resin 100 weight part - 150 weight part (for example, 20 - 130 weight part) -- it is a 40 - 120 weight part grade preferably. When there is too much amount of the inorganic bulking agent used, a filler is exposed to the mold-goods surface, there is a possibility of reducing adhesion, and if too small, it will become difficult to obtain practically sufficient mechanical hardness.

[0038] The amount of said convergence agent or the finishing agent used is 0.05 to 5 weight % preferably to a bulking agent below 10 weight % (for example, 0.01 to 10 weight %).

[0039] When the (C) component and an inorganic bulking agent (D) are combined according to the above (A) and the (B) component, and necessity, while having good appearance characteristics without the float broth of a bulking agent high machine hardness's not only being obtained, but, the two-color-molding object with which the adhesion between primary side resin and downstream resin has been improved sharply is acquired.

[0040] [Other additives] In the resin composition thing of this invention, you may add the common additive further added by thermoplastics etc. As an additive, colorants, such as stabilizers (an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, a thermostabilizer, etc.), an antistatic agent, a flame retarder, lubricant, a release agent, a color, and a pigment, a plasticizer, etc. can be illustrated, for example. The thing especially for which especially addition of a phosphorus system compound raises the stay thermal stability at the time of shaping, Moreover, when polycarbonate resin is used together, the effect which controls the resin deterioration by the ester exchange reaction of (A) polyester system resin and (C) polycarbonate resin is high, and since high thermal stability is maintained and the fusion pitch solution at the time of shaping is controlled, it is effective.

[0041] As said phosphorus system compound, organic phosphite and a phosphoric acid metal salt are mainly suitable. As a compound which has a spiro ring etc. among organic phosphite, the following compounds can be illustrated, for example. Dialkyl PENTAERISU Trier diphosphite [for example, JI C2-18 alkyl PENTAERISU Trier diphosphite, such as distearyl PENTAERISU Trier diphosphite,] etc., diphenyl PENTAERISU Trier diphosphite and bis (alkylation phenyl) PENTAE list reel diphosphite [-- for example, A screw Bis(JI C1-6 alkylphenyl) PENTAE list reel diphosphite, such as PENTAE list reel diphosphite and bis(2, 6-G t-butylphenyl) PENTAE list reel diphosphite; A screw (2, 4-G t-butylphenyl) PENTAE list reel diphosphite, (2, 6-G t-butyl 4-methylphenyl) ], such as bis(2 and 6-JI C1-6 alkyl 4-C1-4 alkylphenyl) PENTAE list reel diphosphite, such as bis(2, 6-G t-butyl 4-ethyl phenyl) PENTAE list reel diphosphite, tetrakis (phenyl)-4 and 4'-biphenylene phosphite, tetrakis (alkylation phenyl)-4, and 4'-biphenylene phosphite [-- for example Tetrakis (2, 4-G t-butylphenyl)-4 and 4'-biphenylene phosphite, Tetrakis Tetrakis (JI C1-6 alkylphenyl)-4, such as (2 and 6-G t-

buthylphenyl)-4 and 4'-biphenylene phosphite, 4'-biphenylene phosphite; tetrakis (2, 6-G t-butyl 4-methylphenyl)-4, Tetrakis (2 and 6-JI C1-6 alkyl 4-C1-4 alkylphenyl)-4, such as 4'- biphenylene phosphite, and 4'-biphenylene phosphite] etc. can be illustrated.

[0042] As a phosphoric acid metal salt, phosphoric acid alkali metal salts, such as phosphoric acid alkaline earth metal salt, such as monobasic calcium phosphate and the first magnesium phosphate, the first sodium phosphate, and the first potassium phosphate, or those hydrates (one hydrate etc.) are mentioned, for example. These phosphorus system compounds are independent, or they can be used, combining them two or more sorts. the amount of addition of a phosphorus system compound receives a polyester system (resin A) 100 weight part, for example -- a 0.001 - 2.0 weight part -- it is a 0.01 - 0.8 weight part grade preferably. If a phosphorus system compound is not added, or thermal stability falls by an ester exchange reaction as above-mentioned when there are few amounts of addition, and the amount of addition exceeds 2.0 weight parts, the influence of the gas of coloring and additive origin leads [ become large and ] to the fall of adhesion and is not desirable.

[0043] As for said phosphorus system compound, it is effective to use together with the antioxidant represented by hindered phenols in order to raise thermal stability more.

Antioxidants may be not only hindered phenols but a phosphorus system, an amine system, a sulfur system, a hydroquinone system, and a quinoline system antioxidant. As an antioxidant, hindered phenols and a phosphorus system antioxidant are usually used.

[0044] hindered phenols -- a 2, 6-G t-butyl p-cresol; 1, 3, 5-bird methyl 2, 4, 6-tris (3, 5-G t-butyl 4-hydroxybenzyl) benzene; 2, and 2'-methylene screw (4-methyl 6-t-butylphenol --) A 4 and 4'- methylene screw (2, 6-G t-butylphenol), 4 and 4'-butylidenebis C2-10 alkylene diol screw [3- (3-methyl 6-t-butylphenol) etc. -- alkylene bis(t-butylphenol); -- [ 1 and 6-hexandiol screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate] etc. ] (3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) Propionate], Glycerol tris [3- (3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) C3-8, such as propionate] Alkylene triol screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate]; Pentaerythritol tetrakis [3- (3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) C4-8, such as propionate] Alkylene tetra-all screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate]; Triethylene glycol screw [3- (3-t-butyl 5-methyl 4-hydroxyphenyl) JI, such as propionate], or bird oxy-C2-4 Alkylene diol screw [3-(3, 5-G t-butyl 4-hydroxyphenyl) propionate];n-octadecyl 3- (4' and 5'-G t-butylphenol) Propionate, n-octadecyl 3-(4'-hydroxy 3' and 5'-G t-butylphenol) propionate, Stearyl 2- The propionate which has long chain alkyl groups, such as propionate, (t-butylphenol); (3, 5-G t-butyl 4-hydroxy phenol) Phosphoric ester, such as distearyl 3 and 5-G t-butyl 4-hydroxybenzyl phosphonate, is contained.

[0045] In a phosphorus system antioxidant, for example Triphenyl phosphite, tris nonyl phenyl phosphite, 2,2-methylene bis(4,6-di-t-butylphenyl)octyl phosphite, 4 and 4'-butylidenebis (3-methyl 6-t-butylphenyl) JITORIDESHIRU phosphite, tris (2, 4-G t-butylphenyl) phosphite, tris

(2-t-butyl 4-methylphenyl) phosphite, etc. are contained. these antioxidants -- a kind -- or two or more sorts can be used together.

[0046] the content of said antioxidant receives a polyester system resin 100 weight part, for example -- 0.01 - 1 weight part -- it can choose from the range about a 0.05 - 0.7 weight part (especially 0.05 - 0.5 weight part) preferably.

[0047] The resin composition thing for two color molding of this invention can be prepared and manufactured said polyester system resin (A), styrene resin (B), and by mixing polycarbonate (C) with an inorganic bulking agent (D) as occasion demands.

[0048] Preparation can be easily performed by the equipment and the method which are generally used as the conventional resin composition thing method of preparation. [ with for example, the extruder of one axis which has the method of carrying out specified quantity package mixing of the component which constitutes the constituent of (1) this invention, carrying out fusion kneading with the extruder of one axis or two axes, and obtaining a pellet, and two or more (2) raw-material entrance slots, or two axes ] After supplying resin, a stabilizer, a pigment component, etc. and carrying out fusion kneading from the first entrance slot, it can prepare by the method of throwing in an inorganic bulking agent, carrying out fusion kneading from the second material input mouth, and obtaining a pellet etc.

[0049] Since the resin composition thing for two color molding of this invention is constituted from polycarbonate (C) by said polyester system resin (A), styrene resin (B), and an inorganic bulking agent (D) and necessity, In two color molding, even if it uses as any of primary side resin (basic material) and downstream resin (secondary material), high adhesion can be demonstrated. Using especially as secondary material is desirable.

[0050] In this case, if above-mentioned styrene resin, especially rubber denaturation styrene resin, etc. are used at least as a basic material, even if a secondary molding temperature is low, the adhesion between the resin composition things of this invention is highly maintainable, although a basic material may be constituted from polyester system resin. ABS plastics, AAS resin, ACS resin, an acrylonitrile EPDM-styrene copolymer, etc. are contained in the rubber denaturation styrene resin which constitutes a basic material (primary molding resin composition), for example. A basic material may consist of polymer blends or polymer alloys etc. which consisted of combination of said rubber denaturation styrene resin and polycarbonate system resin. The polymer blend of ABS plastics, AAS resin or these resin, and polycarbonate system resin etc. is especially desirable.

[0051] [ moreover, the two-color-molding article using said resin composition thing ] It is possible to carry out similarly also by DSI (die slide molding method) or DRI (Di rotary molding method) which can manufacture by methods, such as the conventional two-color-molding method, for example, a core rotating type, a core back type, and a core slide type, and slides or rotates a metal pattern.

[0052] The two-color-molding article of this invention has high mechanical hardness, and since it excels in a heat-resisting property, weatherability, and appearance characteristics (high-glossiness etc.), it fits fields, such as external mechanism parts, such as automatic exterior parts in the car, OA equipment, and electrical household appliances and electrical equipment, and an external cover.

[0053]

[Effect of the Invention] Since the resin composition thing for two color molding of this invention is constituted from polycarbonate system resin (C) by polyester system resin (A), styrene resin (B), and an inorganic bulking agent (D) and necessity Even if different-species resin performs two color molding, while being able to attain stable moldability and high adhesion, a two-color-molding article with high mechanical hardness can be obtained.

[0054]

[Example] Although this invention is explained in detail below based on an example, this invention is not limited at all by these examples.

[0055] Polyester system resin (A), styrene resin (B), polycarbonate system resin (C), inorganic bulking agent (D), and basic material which were used by the example and the comparative example are as follows.

1.(A) Polyester system resin (A-1) : polybutylene terephthalate (225 degrees C of fusing points)

(A-2): Denaturation polybutylene terephthalate (205 degrees C of fusing points) (12mol% isophthalic acid denaturation polybutylene terephthalate copolymer)

2.(B) Styrene resin (B-1) : acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS plastics, Daicel Chemical Industries, Ltd. make SEBIAN V660SF)

(B-2): Acrylonitrile acrylic rubber styrene copolymer (AAS resin, by tack V6700 by Hitachi Chemical Co., Ltd.)

3.(C) polycarbonate system resin (C-1): -- polycarbonate 4. (D) inorganic bulking agent (D-1): - glass fiber (D-2): -- mica 5. basic material \*\*:(B-2) AAS resin \*\*:polycarbonate / ABS polymer blend (PC/ABS plastics, Daicel Chemical Industries, Ltd. make) NOBARON S1100

\*\* : secondary material, \*\* material, and the physical properties of mold goods were evaluated as follows.

(Tension tenacity and elongation) ASTM It measured based on D-638.

(Adhesion evaluation)

(1) pulling, and fabricating and bisecting the piece of a shear strength ASTM No. 1 dumbbell -- the -- a half -- a piece -- it arranged in the metal pattern again. Subsequently, resin of the remaining half was made to blow off in metal pattern KYABITEI, and the piece of two color molding which two kinds of resin stuck was obtained. About the obtained piece of two color molding, it pulled based on ASTMD-638, the shear strength was measured, and it was

considered as one index of adhesion evaluation.

(2) The plate (vertical 80mmx horizontal 80mmx thickness 1mm) was fabricated by adhesion state resin, and this plate was arranged in the metal pattern (vertical 80mmx horizontal 80mmx thickness 3mm). Subsequently, the piece of two color molding which resin was made to blow off and two kinds of resin stuck in metal pattern KYABITEI was obtained, and the edge was put in and torn at the end of the interface of the obtained piece of shaping. The following bases estimated the destructive form.

O Two sorts of resin does not exfoliate in an interface, but is destroyed in parts other than an interface (base material destruction).

O Two sorts of resin does not exfoliate in an interface, but a part of one resin is scooped out (part base material destruction).

Although resin of \*\* 2 kind exfoliates in an interface, a part of one resin adheres to another side (part cohesive failure).

x Two sorts of resin exfoliates in an interface (interfacial peeling).

In addition, the injection molding of the resin used by the example and the comparative example was performed on condition of the injection molding machine (Toshiba Corp. make and 80t) following.

Process condition \*\* cylinder temperature (degree C) Nozzle: 260 C1:250C2:240 C3:220 injection velocity 2.0 m/min dwelling power 600 kg/cm<sup>2</sup> tool-temperature making machine of 90 degrees C: Toshiba 80t process condition \*\* cylinder temperature (degree C) Nozzle: 280 C1:270C2:260 C3:260 injection velocity 2.0 m/min dwelling power 600 Kg/cm<sup>2</sup> Tool Temperature It is Rate Shown in One to 90-Degree-C Example 1-12 and Comparative Example 8 Tables 1 and 2, and is Polyester System Resin (A), It extruded and carried out with the twin screw extruder using styrene resin (B), polycarbonate system resin (C), and an inorganic bulking agent (D), and the resin composition thing was prepared. Carried out fusion kneading of the resin composition thing within the cylinder, it was made to inject as secondary material in metal pattern KYABITEI which arranged a part of specimen of the basic material, and mold goods (specimen) were obtained. The above-mentioned evaluation was performed using these mold goods. A result is shown in Tables 1 and 2 with the combination of a basic material and secondary material, and a process condition. It evaluated like [ example / the example which does not use styrene resin, and / using an excessive quantity of styrene resin ] the example as comparison. A result is shown in Table 2.

[0056]

[Table 1]

表1

	実施例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A-1) /重量部	100	100	-	-	-	100	-	-	100	-
(A-2) /重量部	-	-	100	100	100	-	100	100	-	100
(B-1) /重量部	20	40	20	20	20	20	20	-	20	20
(B-2) /重量部	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
(C-1) /重量部	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-
(D-1) /重量部	40	40	40	80	60	40	40	60	40	40
(D-2) /重量部	-	-	-	-	20	-	-	20	-	-
成形条件	①	①	①	①	①	①	①	①	①	②
一次材	①	②	①	②	①	②	①	②	①	②
引張りせん断強度 (MPa)	51	42	57	46	66	54	65	53	62	47
密着状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張り強度(MPa)	120	118	115	151	141	116	115	148	120	115
引張り伸び(%)	2.8	2.7	3.2	2.3	2.0	3.0	3.5	1.9	2.8	3.2

[表1]

[0057]

[Table 2]

表2

	実施例		比較例							
	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8
(A-1) /重量部	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-
(A-2) /重量部	100	100	-	100	100	-	100	100	100	100
(B-1) /重量部	20	-	-	-	-	120	-	-	-	120
(B-2) /重量部	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-1) /重量部	10	-	-	-	10	-	40	-	10	-
(D-1) /重量部	40	60	40	40	40	40	40	40	40	40
(D-2) /重量部	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
成形条件	②	②	①	①	①	①	①	①	②	②
一次材	③	①	③	①	②	①	②	①	③	①
引張りせん断強度 (MPa)	74	73	63	50	- <sup>1)</sup>	- <sup>1)</sup>	20	- <sup>1)</sup>	35 <sup>2)</sup>	30 <sup>3)</sup>
接着状態	○	○	○	×	×	×	×	○	△	○
引張り強度(MPa)	115	148	125	122	120	109	115	122	120	109
引張り伸度(%)	3.5	1.9	3.1	3.4	3.6	2.7	3.7	3.4	3.6	2.7

- 1) 粘着力が弱く、離型時に折れため測定できなかった。  
 2) ガスが多く、ダンベル片では十分に密着しなかった。

high [ in the example ] compared with the comparative example which does not use styrene resin (B) so that more clearly than a table -- it pulled, the shear strength and a good adhesion state were shown, and it excelled in adhesion.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-7902

(P2000-7902A)

(43)公開日 平成12年1月11日(2000.1.11)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 08 L 67/02		C 08 L 67/02	3 D 0 2 3
B 29 C 45/16		B 29 C 45/16	4 F 2 0 6
B 60 R 13/02		B 60 R 13/02	Z 4 J 0 0 2
13/04		13/04	Z
C 08 K 3/00		C 08 K 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-175127	(71)出願人 390006323 ポリプラスチックス株式会社 大阪府大阪市中央区安土町2丁目3番13号
(22)出願日	平成10年6月22日(1998.6.22)	(72)発明者 勝亦 優 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
		(72)発明者 鈴木 克利 静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチックス株式会社内
		(74)代理人 100090686 弁理士 鉢田 充生
		最終頁に続く

(54)【発明の名称】二色成形用樹脂組成物及び二色成形品

(57)【要約】

【課題】二色成形性、密着性、及び機械強度に優れた二色成形用樹脂組成物及び二色成形品を得る。

【解決手段】(A)ポリアルキレンテレフタレート系樹脂及びポリアルキレンナフタレート系樹脂から選択された少なくとも一種のポリエステル系樹脂100重量部、(B)スチレン系樹脂10~100重量部程度、(C)ポリカーボネート系樹脂0~30重量部程度、及び(D)無機充填剤10~150重量部程度で二色成形用樹脂組成物を構成する。前記ポリエステル系樹脂は5~40重量%程度のコモノマー単位を含んでいてもよく、スチレン系樹脂は、ゴム変性スチレン系樹脂であってもよい。前記無機充填剤としては、纖維状充填剤、非纖維状充填剤などが使用できる。前記樹脂組成物は、密着性が改善された二色成形品を得るのに有用である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアルキレンテレフタレート系樹脂及びポリアルキレンナフタレート系樹脂から選択された少なくとも一種のポリエステル系樹脂100重量部、(B)スチレン系樹脂10~100重量部、(C)ポリカーボネート系樹脂0~30重量部、及び(D)無機充填剤10~150重量部を含む二色成形用樹脂組成物。

【請求項2】 ポリエステル系樹脂が、ポリブチレンテレフタレート系樹脂で構成されている請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項3】 ポリエステル系樹脂が、5~40重量%のコモノマー単位を含むコポリエステルである請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項4】 コモノマーが、イソフタル酸及び/又はアルキレングリコールである請求項3記載の樹脂組成物。

【請求項5】 ポリエステル系樹脂の融点が、150~230°Cである請求項1記載の二色成形用樹脂組成物。

【請求項6】 スチレン系樹脂が、アクリロニトリルースチレン共重合体又はゴム変性スチレン系樹脂である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項7】 無機充填剤が、纖維状充填剤及び/又は非纖維状充填剤を含む請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項8】 無機充填剤が、ガラス纖維、カーボン纖維、ガラスピース、ミルドファイバー、タルク、マイカ及びカオリンから選択された少なくとも一種である請求項1記載の樹脂組成物。

【請求項9】 少なくともゴム変性スチレン系樹脂で構成された一次材に対して二次成形するための樹脂組成物であって、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂と、スチレン系樹脂と、無機充填剤とで構成されている二次成形用樹脂組成物。

【請求項10】 (A) ポリアルキレンテレフタレート系樹脂及びポリアルキレンナフタレート系樹脂から選択された少なくとも一種のポリエステル系樹脂100重量部、(B)スチレン系樹脂10~100重量部、(C)ポリカーボネート系樹脂0~30重量部、及び(D)無機充填剤10~150重量部を混合する二色成形用樹脂組成物の製造方法。

【請求項11】 一次材及び二次材で構成された二色成形品であって、前記二次材が、請求項1記載の樹脂組成物で構成されている二色成形品。

【請求項12】 一次材が、少なくともゴム変性スチレン系樹脂で構成されている請求項11記載の二色成形品。

【請求項13】 一次材が、AAS樹脂、ABS樹脂、又はこれらの樹脂とポリカーボネート系樹脂との組合せで構成されている請求項11記載の二色成形品。

【請求項14】 成形品が、自動車内外装部品である請求項11記載の二色成形品。

2

【請求項15】 一次材に対して、請求項1記載の樹脂組成物を射出成形する二色成形品の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は二色成形用樹脂組成物及び二色成形品に関する。さらに詳しくは、一次材(一次成形品)に対して成形性に優れ、高い密着性を付与できる二色成形用樹脂組成物(特に二次材用樹脂組成物)及びそれを用いた二色成形品に関する。

## 10 【0002】

【従来の技術】結晶性の熱可塑性ポリエステル樹脂、特にポリブチレンテレフタレート樹脂は機械的性質、電気的性質、及びその他の物理的・化学的特性に優れ、かつ加工性が良好であるため、エンジニアリングプラスチックとして自動車、電気・電子部品などの広汎な用途に使用されている。結晶性の熱可塑性ポリエステル樹脂は、それ単独でも種々の成形品に用いられるが、利用分野によってはその性質、特に機械的性質を改善する目的で、種々の強化剤、添加剤等を配合することが行われている。このような高い機械強度、剛性が要求される分野においては、通常、ガラス纖維、カーボン纖維などの纖維状の強化剤が用いられている。

【0003】一方、多色成形(又は多重成形)法のうち、二色成形法では、特定の樹脂(一次材)を成形して一次成形樹脂を得た後、この一次材に他の樹脂(二次材)を成形し、二種の樹脂が密着した状態の成形品を得ることができる。このような二色成形法では、例えば、性質の異なる樹脂を一次材及び二次材として用いて、個々の樹脂の特性を発現する複合成形品を得ることもできる。近年では、同時成形を可能としたDSI法(ダイスライド成形法)、DRI法(ダイロータリー成形法)などにより、金型を移動させつつ二色成形を行うことも可能である。しかし、二色成形では、一次材と二次材との密着性が問題となる。密着が十分でない場合、密着面から二材が容易に剥離し、成形品に十分な機能を付与することが困難である。

【0004】密着性を改善するため、二次材の成形加工温度を一次材のそれに比べて高くする方法が多く採用されているが、二次材において成形加工温度及び熱安定性が制約されるため、応用、展開できる範囲が狭いことに加え、充分な密着性を得ることができない。特に一次材と二次材とが異なる種類の樹脂である場合、上記方法では高い密着強度を得ることが困難である。

【0005】特開平9-141686号公報には、非晶性熱可塑性ポリエステル樹脂からなる一次成形品と、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂とを一体に成形させた気密性、密着性に優れた複合成形品が開示されている。しかし、この文献では、一次材が非晶性熱可塑性ポリエステル樹脂に制約されている。

## 50 【0006】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、二色成形において、一次側の樹脂と二次側の樹脂が異なっても安定な成形性及び高い密着性を達成できる二色成形用樹脂組成物及びそれを用いた二色成形品を提供することにある。本発明の他の目的は、二次成形温度をさほど高くしなくとも密着性を改善できる二次成形用樹脂組成物及びそれを用いた二色成形品を提供することにある。本発明のさらに他の目的は、高い機械的強度を有する二色成形品及び二色成形用樹脂組成物を提供することにある。本発明の別の目的は、高光沢で、外観が良好な二色成形品を提供することにある。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成するために銳意検討の結果、ポリアルキレンテレフタレート及び／又はポリアルキレンナフタレートとスチレン系樹脂と無機充填剤とを組合せて用いることにより、二色成形において、二次成形温度が低くても密着性及び二色成形性を改善できることを見出だし、本発明を完成した。

【0008】すなわち、本発明の二色成形用樹脂組成物は、(A)ポリアルキレンテレフタレート系樹脂及びポリアルキレンナフタレート系樹脂から選択された少なくとも一種のポリエステル系樹脂100重量部、(B)スチレン系樹脂10～100重量部程度、(C)ポリカーボネット系樹脂0～30重量部程度、及び(D)無機充填剤10～150重量部程度で構成されている。前記ポリエステル系樹脂は5～40重量%程度のコモノマー単位を含んでいてもよく、スチレン系樹脂は、アクリロニトリルスチレン系樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂などであってもよい。前記無機充填剤としては、繊維状充填剤、非繊維状充填剤などが使用できる。

【0009】また、本発明には、前記二色成形用樹脂組成物の製造方法、一次材(一次側樹脂)及び二次材(二次側樹脂)で構成された二色成形品において、前記樹脂組成物を二次材として用いた二色成形品、及び一次材に対して、前記樹脂組成物を射出成型する二色成形品の製造方法も含まれる。なお、本明細書において、一次材、一次成形品は、二次成形に供される成形品を意味し、单一の樹脂成形品に限らず、複数の樹脂成形品が複合一体化された成形品であってもよい。

#### 【0010】

【発明の実施の形態】本発明の二色成形用樹脂組成物は、(A)ポリアルキレンテレフタレート系樹脂及びポリアルキレンナフタレート系樹脂から選択された少なくとも一種のポリエステル系樹脂と、(B)スチレン系樹脂と、(D)無機充填剤とで構成されている。前記樹脂組成物は、さらに、(C)ポリカーボネット系樹脂を含んでもよい。

【(A)ポリエステル系樹脂】ポリエステル系樹脂(A)としては、ポリアルキレンテレフタレート系樹脂及びポリア

ルキレンナフタレート系樹脂が使用できる。ポリエステル系樹脂(A)には、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどのポリアルキレンテレフタレート(特にポリC<sub>2-4</sub>アルキレンテレフタレート)、ポリエチレンナフタレートなどのポリアルキレンナフタレート(特にポリC<sub>2-4</sub>アルキレンナフタレート)、アルキレンテレフタレート及び／又はアルキレンナフタレートを主たる単位とし、ジカルボン酸成分(テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸)及びアルキレングリコールのうち、少なくとも一方の成分が他のジカルボン酸(コモノマー)や他のジオール(コモノマー)で置換したコポリエステルなどが含まれる。これらのポリエステル系樹脂は単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

【0011】好ましいポリエステル系樹脂は、ポリブチレンテレフタレート系樹脂及びポリブチレンナフタレート系樹脂、特にポリブチレンテレフタレート系樹脂である。これらの樹脂は、例えば、テレフタル酸、ナフタレンジカルボン酸又はそれらのエステル形成性の誘導体と、ブタンジオール(特に1,4-ブタンジオール)又はそのエステル形成可能な誘導体とを重締合することにより得られる。好ましいポリエステル系樹脂には、コポリエステルが含まれる。コポリエステルは、通常、1～40モル%、好ましくは5～40モル%、特に10～30モル%程度のコモノマー単位を有している。

【0012】テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分(コモノマー成分)としては、例えば、脂肪族ジカルボン酸(例えば、コハク酸、アジピン酸、ビメリン酸、スペリン酸、アゼライ酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、ヘキサデカンジカルボン酸、ダイマー酸などの炭素数6～40程度のジカルボン酸、好ましくは炭素数6～14程度のジカルボン酸)、脂環族ジカルボン酸(例えば、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸などの炭素数8～12程度のジカルボン酸)、芳香族ジカルボン酸(例えば、イソフタル酸、フタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸などの炭素数8～14程度のジカルボン酸)、又はそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また、ジカルボン酸成分としては、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ハイミック酸などの脂環族ジカルボン酸、テトラブロモフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラクロロフタル酸、ヘット酸などのハロゲン含有ジカルボン酸も使用できるとともに、等価な成分としてp-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシナフトエ酸、グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカル

ボン酸などの炭素数8～14程度のジカルボン酸)、又はそれらのエステル形成性誘導体などが挙げられる。また、ジカルボン酸成分としては、テトラヒドロフタル酸、テトラヒドロテレフタル酸、テトラヒドロイソフタル酸、ハイミック酸などの脂環族ジカルボン酸、テトラブロモフタル酸、テトラブロモテレフタル酸、テトラクロロフタル酸、ヘット酸などのハロゲン含有ジカルボン酸も使用できるとともに、等価な成分としてp-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシナフトエ酸、グリコール酸、ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキシカル

ポン酸、プロピオラクトン、ブチロラクトン、カブロラクトン、バレロラクトンなどのラクトンなどを使用してもよい。テレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。さらに、必要に応じて、トリメリット酸、トリメシン酸、ビロメリット酸などの多価カルボン酸などを併用してもよい。

【0013】好ましいテレフタル酸及び／又はナフタレンジカルボン酸以外のジカルボン酸成分には、アジピン酸、セバシン酸などの炭素数6～14程度（好ましくは炭素数6～12程度）の脂肪族ジカルボン酸、イソフタル酸、フタル酸などの炭素数8～12程度の芳香族ジカルボン酸、又はこれらの誘導体（酸無水物若しくは低級アルキルエステルなど）が含まれる。さらに好ましいジカルボン酸成分としては、アジピン酸、イソフタル酸などが挙げられる。

【0014】ジオール成分（コモノマー成分）としては、ブタンジオール以外の炭素数2～12程度のアルキレングリコール（例えば、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタンジオール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-オクタンジオールなどの炭素数2～10程度の脂肪族グリコール）、ポリオキシアルキレングリコール【アルキレン基の炭素数が2～4程度であり、複数のオキシアルキレン単位を有するグリコール、例えば、ジ（オキシエチレン）グリコール、ジ（オキシプロピレン）グリコール、ジ（オキシテトラメチレン）グリコール、トリ（オキシエチレン）グリコール、トリ（オキシプロピレン）グリコール、トリ（オキシテトラメチレン）グリコールなど】、両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルオリゴマーで構成されたジオール、脂環族ジオール（例えば、シクロヘキサンジオール、1,1-シクロヘキサンジメチロール、1,4-シクロヘキサンジメチロール、水素化ビスフェノールAなど）、芳香族ジオール【例えば、ビスフェノールA〔2,2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパン〕、ジエトキシビスフェノールA、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、ジヒドロキシフェニルエーテル、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシエトキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシプロポキシフェニル）プロパン、2,2-ビス（4-β-ヒドロキシエトキシフェニル）スルホン、キシレングリコール、ナフタレンジオールなど】などの他、ハイドロキノンなどが挙げられる。

【0015】ジオール成分としては、例えば、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物（例えば、エチレンオキサイド2モル付加物、プロピレンオキサイド3モル付加物など）などのアルキレンオキサイド付加ジオール、テトラプロモビスフェノールA、テトラプロモビ

スフェノールAのアルキレンオキサイド（エチレンオキサイドやプロピレンオキサイドなど）付加物などのハロゲン化ジオールも使用できる。さらに、必要に応じて、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトールなどのポリオール又はそのエステル形成性誘導体などを併用してもよい。

【0016】これらのジオール成分は単独で又は二種以上組み合わせて使用してもよい。好ましいジオール成分は、炭素数2～6程度の直鎖状アルキレングリコール（エチレングリコール、1,4-ブタンジオールなど）、繰り返し数が2～4程度のオキシアルキレン単位を有するポリオキシアルキレングリコール【エチレングリコールなどのポリ（オキシ直鎖状C<sub>2</sub>-4アルキレン）単位を含むグリコール】、1,4-シクロヘキサンジメチロール、特にアルキレングリコールが好ましい。

【0017】前記変性ポリエステル系樹脂において、導入する変性基（コモノマー残基）は、好ましくはイソフタル酸残基及び／又はアルキレングリコール残基である。特に、イソフタル酸及び／又はアルキレングリコールをコモノマーとする変性ポリエステル系樹脂、なかでも変性ポリブチレンテレフタート系樹脂が好ましい。

【0018】ポリエステル系樹脂は、溶融成形性などを損なわない限り、直鎖状のみならず分岐鎖構造を有していてもよく、また架橋されていてもよい。

【0019】変性ポリエステル系樹脂は、未変性のポリエステル系樹脂（特に、ポリブチレンテレフタートホモポリマー、ポリブチレンナフタートホモポリマーなど）と併用してもよい。また、必要であれば、ポリエステル系樹脂は、ポリエステルエラストマーや液晶性ポリエステルなどと併用してもよい。前記のようなコモノマー単位を含む変性エステル系樹脂では、未変性ポリエステル系樹脂に比べて溶融加工温度が低下し、①一次側樹脂（一次材）として使用する場合、二次側樹脂（二次材）との溶融温度差が広がるために密着性が向上し、②二次側樹脂（二次材）として使用する場合、密着性が向上するとともに、一次材の熱的分解を抑制し、得られた二色成形品は、ぼりの生成を抑制し、良好な外観を有しており、優れた成形性を示す。特に、二次成形用樹脂のとして用いると、一次材の溶融加工温度が低くても、密着性及び成形性などの特性を大きく改善できる。

【0020】前記変性ポリエステル系樹脂の融点は、一次材、二次材のいずれに使用するかに依存して調整され、例えば、150～230℃、好ましくは160～220℃程度である。また、変性ポリエステル系樹脂の溶解熱は、例えば、10～45J/g、好ましくは、15～40J/g程度である。なお、二色成形においては、通常、一次材の溶融温度に比べ二次材の溶融温度が高い。ポリエステル系樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量10,000～500,000、50好ましくは20,000～200,000程度の範囲か

ら選択できる。

【0021】本発明では、(A)ポリエステル系樹脂に、(B)スチレン系樹脂を添加することにより、二色成形において、一次材及び二次材のいずれとして用いても、二次材の溶融温度を極度に上げることなく、相手材との密着性を改善でき、それにともなって、成形品の機械強度を向上できる。

【(B)スチレン系樹脂】スチレン系樹脂は、芳香族ビニル化合物の単独又は共重合体、芳香族ビニル化合物と共に重合性ビニル単量体との共重合体、ゴム変性スチレン系樹脂で構成できる。前記芳香族ビニル化合物としては、スチレン、アルキルスチレン（例えば、o-, m-及びp-メチルスチレンなどのビニルトルエン類、p-エチルスチレン、p-イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、p-t-ブチルスチレンなど）、 $\alpha$ -アルキルスチレン（例えば、 $\alpha$ -メチルスチレンなど）、ハロスチレン（例えば、o-, m-及びp-クロロスチレン、p-ブロモスチレンなど）などが例示できる。これらの芳香族ビニル単量体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。好ましいスチレン系単量体には、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが含まれ、特にスチレンが好ましい。

【0022】共重合性ビニル単量体としては、例えば、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アルキルエステル、ビニルエステル系単量体（酢酸ビニルなど）、ヒドロキシル基含有単量体〔ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートなどのヒドロキシC<sub>1-4</sub>アルキル（メタ）アクリレートなど〕、グリシジル基含有単量体〔グリシジル（メタ）アクリレートなど〕、カルボキシル基含有単量体〔（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸など〕、イミド系単量体（マレイミド、N-メチルマレイミド、N-フェニルマレイミドなど）などが挙げられる。(メタ)アクリル酸アルキルエステルには、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸モーブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリルなどの(メタ)アクリル酸C<sub>1-20</sub>アルキルエステルが含まれる。これらのビニル単量体は単独で又は二種以上組合せて使用できる。

【0023】好ましいスチレン系樹脂は、アクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）、メタクリル酸メチル-スチレン共重合体（MS樹脂）、ゴム変性スチレン系樹脂（例えば、ゴム質重合体と芳香族ビニル化合物とアクリロニトリルなどの共重合性ビニル単量体との共重合体）である。ゴム変性スチレン系樹脂は、前記スチレン系樹脂とゴム質重合体との共重合体、例えば、ランダム共重合体、グラフト共重合体、ブロック共重合体で構成されている。ゴム変性スチレン系樹脂において、ミ

クロドメイン構造は特に制限されない。

【0024】ゴム変性スチレン系樹脂において、前記ゴム質重合体としては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、イソブレンゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPDM）、塩素化ポリエチレンなどが利用できる。これらのゴム成分は単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0025】好ましいゴム変性スチレン系樹脂としては、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS樹脂）、

10 スチレン-イソブレン-スチレン（SIS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体（AAS樹脂）、アクリロニトリル-塩素化ポリエチレン-スチレン共重合体（ACS樹脂）、アクリロニトリル-エチレン-プロピレンゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-E P D M -スチレン共重合体（AES樹脂）、メタクリル酸メチル-ブタジエン-スチレン共重合体（MBS樹脂）などが例示できる。特に、ABS樹脂、AAS樹脂、AES樹脂（特にABS樹脂）などが好ましい。これらの樹脂は、単独又は二種以上組合せて使用できる。

【0026】本発明の二色成形用樹脂組成物において、スチレン系樹脂の割合は、前記ポリエステル系樹脂100重量部に対して、10～100重量部（例えば、10～80重量部）、好ましくは10～60重量部（例えば、15～50重量部）程度であり、通常20～50重量部程度である。スチレン系樹脂が10重量部未満では、樹脂組成物の固化速度が速く、スチレン系樹脂が樹脂組成物表面への侵出度が低下するためか、二色成形において、一次材との密着性が低下する。また、100重量部を越えると、成形サイクルの増加、溶融時の熱安定性の低下が生じたり、離型性が低下する虞がある。

30 【0027】本発明の二色成形用樹脂組成物には、必要に応じて(C)ポリカーボネート系樹脂を添加して、相手材との密着性を向上させてもよい。ポリカーボネート系樹脂は非晶性であるため、ポリブチレンテレフタレート樹脂などの結晶性ポリエステル系樹脂と組合せることにより、結晶化速度を低下させ、固化速度を遅延させることができ、またポリブチレンテレフタレート樹脂とスチレン系樹脂との界面密着性を効果的に向上させる。

【0028】【(C)ポリカーボネート系樹脂】ポリカーボネート系樹脂（例えば、ポリカーボネート）は、2価フェノールとカーボネート前駆体とを溶液法または溶融法で反応させることにより得られる。

【0029】好ましい2価フェノールとしては、例えば、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（別名ビスフェノールA）、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメ

チルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(3, 5-ジブロモ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン類；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロアルカン類；2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイドなどのビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド類；ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル類；ハイドロキノン；4, 4-ジヒドロキシビフェニルなどが挙げられる。これらの2価フェノールは単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。特に好ましい2価フェノールには、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン、特にビスフェノールAが含まれる。これらの2価フェノールは、2価フェノールのホモポリマー又はコポリマーであってもよい。また、多官能性芳香族を2価フェノール及び／またはカーボネート前駆体と反応させた熱可塑性ランダム分岐ポリカーボネートであってもよい。

【0030】カーボネート前駆体としては、カルボニルハライド(代表的にはホスゲン)、カルボニルエステル(代表的にはジフェニルカーボネート)またはハロホルメート(代表的には2価フェノールのジハロホルメート)などが挙げられ、これらは混合物として使用できる。得られたポリカーボネート樹脂は単独で又は2種以上使用してもよい。

【0031】ポリカーボネート系樹脂としては、ビスフェノール骨格を有するポリカーボネート樹脂(特にビスフェノールA型ポリカーボネート樹脂)を用いる場合が多い。本発明に用いるポリカーボネート系樹脂は、特に高流動のものが好ましい。ポリカーボネート系樹脂の粘度平均分子量は、例えば、 $1 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$ 程度である。

【0032】(C)ポリカーボネート系樹脂の割合は、(A)ポリブチレンテレフタレート系樹脂などのポリエステル系樹脂100重量部に対して、0～30重量部、好ましくは5～20重量部程度である。ポリカーボネート系樹脂の割合が、30重量部を越えると、樹脂組成物を二次材として使用する場合に、前記ポリエステル系樹脂の熱安定性が低下するとともに、成形加工温度を高くする必要が生じ、成形サイクルが延長したり、相手材の樹脂が分解したりする虞がある。

[(D)無機充填剤] (D)無機充填剤は、成形品に高い機械強度、衝撃強度及び耐熱性を付与する。前記無機充填剤は、繊維状充填剤、非繊維状充填剤のいずれであってもよく、両者の混合物として用いてもよい。繊維状充填剤としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、カーボン織

維、セラミックス繊維(シリカ繊維、シリカ・アルミナ繊維、ジルコニア繊維、窒化ホウ素繊維、窒化ケイ素繊維、ホウ素繊維、チタン酸カリウムなど)、ウィスカ類、金属繊維(ステンレス、アルミニウム、チタン、銅、真鍮など)などの無機質繊維状物質などが例示できる。特にガラス繊維、カーボン繊維などが好ましい。なお、本発明の無機充填剤には、高融点の有機質繊維状物質(例えば、ポリアミド樹脂(芳香族ポリアミドなど)、フッ素樹脂、アクリル樹脂など)なども含まれる。

【0033】非繊維状充填剤としては、カーボンブラック、シリカ、石英粉末、ガラスピース、ガラス粉、ミルドファイバー、ケイ酸塩(ケイ酸カルシウム、カオリソ、タルク、クレー、ケイソウ土、ウォラストナイトなど)、金属酸化物(酸化鉄、酸化チタン、酸化亜鉛、アルミナなど)、金属炭酸塩(炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなど)、硫酸塩(硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど)、セラミックス(炭化ケイ素、窒化ホウ素、窒化ホウ素など)及び各種金属粉末などが挙げられる。非繊維状充填剤のうち、板状充填剤としてはマイカ、ガラスフレーク、各種金属箔などが例示できる。

【0034】また非繊維状充填剤としては、平均一次粒子径が $20 \mu\text{m}$ 以下(例えば、 $0.5 \sim 20 \mu\text{m}$ 程度)、好ましくは $0.5 \sim 15 \mu\text{m}$ (例えば、 $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ )程度の粒状又は板状充填剤(例えば、ガラスピース、ミルドファイバー、タルク、カオリソ、マイカなど)などが好ましい。

【0035】これらの充填剤は、単独または二種以上組合せて使用でき、前記繊維状充填剤(特に、ガラス繊維又はカーボン繊維など)と非繊維状充填剤(特に平均一次粒子径 $20 \mu\text{m}$ 以下の粉粒状又は板状充填剤)との組合せは、特に高い機械的強度と寸法安定精度を有し、かつ良好な外観特性を有する二色成形品を得る上で好ましい。

【0036】これらの充填剤の使用に際して、必要ならば収束剤又は表面処理剤(官能性表面処理剤)を使用してもよい。収束剤又は表面処理剤としては、例えば、エボキシ系化合物、イソシアネート系化合物、シラン系化合物、チタネット系化合物などの官能性化合物などが含まれる。前記充填剤は、予め表面処理又は収束処理を施されていてもよく、材料調製の際に収束剤又は表面処理剤を充填剤とともに添加してもよい。

【0037】無機充填剤(D)の使用量は、成形品の機械的強度及び密着性などを損なわない範囲で選択でき、(A)ポリブチレンテレフタレート樹脂100重量部あたり10～150重量部(例えば、20～130重量部)、好ましくは40～120重量部程度である。無機充填剤の使用量が多すぎると、成形品表面に充填材が露出し、密着性を低下させる虞があり、また、少なすぎる50と実用上十分な機械的強度を得るのが困難となる。

11

【0038】前記収束剤や表面処理剤の使用量は、充填剤に対して10重量%（例えば、0.01～10重量%）以下、好ましくは0.05～5重量%である。

【0039】前記(A)及び(B)成分と必要により(C)成分と無機充填剤(D)とを組合せると、高い機械強度が得られるだけでなく、充填剤の浮きだしのない良好な外観特性を有するとともに、一次側樹脂と二次側樹脂との間の密着性が大幅に改善された二色成形体が得られる。

【0040】【その他の添加剤】本発明の樹脂組成物には、さらに熱可塑性樹脂などに添加される一般的な添加剤を添加してもよい。添加剤としては、例えば、安定剤（酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、熱安定剤など）、帶電防止剤、難燃剤、滑剤、離型剤、染料や顔料などの着色剤、可塑剤などが例示できる。なかでも、特にリン系化合物の添加は成形時の滯留熱安定性を向上させること、またポリカーボネート樹脂を併用した場合、(A)ポリエステル系樹脂と(C)ポリカーボネート樹脂とのエステル交換反応による樹脂劣化を抑制する効果が高く、高い熱安定性を保ち、かつ成形時の溶融樹脂分解を抑制するので有効である。

【0041】前記リン系化合物としては、主に有機ホスファイト及びリン酸金属塩が好適である。有機ホスファイトのうちスピロ環などを有する化合物としては、例えば、次のような化合物が例示できる。ジアルキルペンタエリストリールジfosファイト【例えば、ジステアリルペンタエリストリールジfosファイトなどのジC<sub>2-18</sub>アルキルペンタエリストリールジfosファイトなど】、ジフェニルペンタエリストリールジfosファイト、ビス（アルキル置換フェニル）ペンタエリストリールジfosファイト【例えば、ビス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）ペンタエリストリールジfosファイト、ビス（2,6-ジ-t-ブチルフェニル）ペンタエリストリールジfosファイトなどのビス（ジC<sub>1-6</sub>アルキルフェニル）ペンタエリストリールジfosファイト；ビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル）ペンタエリストリールジfosファイト、ビス（2,6-ジ-t-ブチル-4-エチルフェニル）ペンタエリストリールジfosファイトなどのビス（2,6-ジC<sub>1-6</sub>アルキル-4-C<sub>1-4</sub>アルキルフェニル）ペンタエリストリールジfosファイトなど】、テトラキス（フェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト、テトラキス（アルキル置換フェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト【例えば、テトラキス（2,4-ジ-t-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト、テトラキス（2,6-ジ-t-ブチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイトなどのテトラキス（ジC<sub>1-6</sub>アルキルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト；テトラキス（2,6-ジ-t-ブチル-4-メチルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイトなどのテトラキス（2,6-ジC<sub>1-6</sub>アルキルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト】など。

10

1-6 アルキル-4-C<sub>1-4</sub>アルキルフェニル）-4,4'-ビフェニレンホスファイト】などが例示できる。

【0042】リン酸金属塩としては、例えば、第一リン酸カルシウム、第一リン酸マグネシウムなどのリン酸アルカリ土類金属塩、第一リン酸ナトリウム、第一リン酸カリウムなどのリン酸アルカリ金属塩、又はそれらの水和物（1水和物など）などが挙げられる。これらのリン系化合物は単独で又は二種以上組合せて使用できる。リン系化合物の添加量は、例えば、ポリエステル系樹脂(A)100重量部に対して、0.001～2.0重量部、好ましくは0.01～0.8重量部程度である。リン系化合物を添加しなかったり添加量が少ない場合には、上記の通りエステル交換反応により熱安定性が低下し、添加量が2.0重量部を超えると着色および添加剤由来のガスの影響が大きくなり、密着性の低下につながり好ましくない。

【0043】前記リン系化合物は、より熱安定性を高めるため、ヒンダードフェノール類に代表される酸化防止剤と併用するのが効果的である。酸化防止剤は、ヒンダードフェノール類に限らず、リン系、アミン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤であってもよい。酸化防止剤としては、通常、ヒンダードフェノール類およびリン系酸化防止剤が使用される。

【0044】ヒンダードフェノール類には、例えば、2,6-ジ-t-ブチル-p-クレゾール；1,3,5-トリメチル-2,4,6-ト里斯（3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）ベンゼン；2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-t-ブチルフェノール、4,4'-メチレンビス（2,6-ジ-t-ブチルフェノール）、4,4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-t-ブチルフェノール）などのアルキレンビス（t-ブチルフェノール）類；1,6-ヘキサンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>2-10</sub>アルキレンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、グリセリントリス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>3-8</sub>アルキレントリオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；ベンタエリスリトールテトラキス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのC<sub>4-8</sub>アルキレンテトラオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；トリエチレングリコールビス[3-(3-t-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのジ又はトリオキシC<sub>2-4</sub>アルキレンジオールビス[3-(3,5-ジ-t-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]；n-オクタデシル-3-(4',5'-ジ-t-ブチルフェノール)プロ

20

30

30

30

40

40

40

50

ロピオネート、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェノール)プロピオネート、ステアリル-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェノール)プロピオネートなどの長鎖アルキル基を有する(*t*-ブチルフェノール)プロピオネート類;ジステアリル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのリン酸エステル類が含まれる。

【0045】リン系酸化防止剤には、例えば、トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、2, 2-メチレンビス(4, 6-ジ-*t*-ブチルフェニル)オクチルホスファイト、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル)ジトリデシルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(2-*t*-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイトなどが含まれる。これらの酸化防止剤は一種又は二種以上併用することができる。

【0046】前記酸化防止剤の含有量は、例えば、ポリエステル系樹脂100重量部に対して、0.01~1重量部、好ましくは0.05~0.7重量部(特に0.05~0.5重量部)程度の範囲から選択できる。

【0047】本発明の二色成形用樹脂組成物は、前記ポリエステル系樹脂(A)とスチレン系樹脂(B)と、無機充填剤(D)と、必要によりポリカーボネート(C)とを混合することにより調製、製造できる。

【0048】調製は、従来の樹脂組成物調製法として一般に用いられる設備と方法により容易に行なうことができる。例えば、(1)本発明の組成物を構成する成分を所定量一括混合して、一軸または二軸の押出し機で溶融混練し、ペレットを得る方法、(2)原材料投入口を二個以上有する一軸又は二軸の押出し機で、第一番目の投入口から樹脂、安定剤、顔料成分などを投入し溶融混練した後、第二番目の原料投入口より無機充填剤を投入し、溶融混練してペレットを得る方法などにより調製できる。

【0049】本発明の二色成形用樹脂組成物は、前記ポリエステル系樹脂(A)とスチレン系樹脂(B)と、無機充填剤(D)と、必要によりポリカーボネート(C)とで構成されるため、二色成形において、一次側樹脂(一次材)及び二次側樹脂(二次材)のいずれとして用いても高い密着性を発揮できる。特に二次材として用いるのが好ましい。

【0050】この場合、一次材はポリエステル系樹脂で構成してもよいが、一次材として、少なくとも前述のスチレン系樹脂、特にゴム変性スチレン系樹脂などを使用すると、二次成形温度が低くても、本発明の樹脂組成物との間の密着性を高く維持できる。一次材(一次成形用樹脂組成物)を構成するゴム変性スチレン系樹脂には、例えば、ABS樹脂、AAS樹脂、ACS樹脂、アクリ

ロニトリル-E PDM-ステレン共重合体などが含まれる。一次材は、前記ゴム変性スチレン系樹脂とポリカーボネート系樹脂との組合せて構成されたポリマーブレンド又はポリマー・アロイなどで構成してもよい。特にABS樹脂、AAS樹脂、又はこれらの樹脂とポリカーボネート系樹脂とのポリマーブレンドなどが好ましい。

【0051】また、前記樹脂組成物を用いた二色成形品は、慣用の二色成形方法、例えば、コア回転式、コアバック式、コアスライド式などの方法により製造でき、また金型をスライドまたは回転させるDSI(ダイスライド成形法)またはDRI(ダイロータリー成形法)によつても同様に行なうことが可能である。

【0052】本発明の二色成形品は、機械的強度が高く、耐熱性、耐候性及び外観特性(高光沢性など)に優れるため、自動車内外装部品、OA機器及び家電機器などの外部機構部品、外部カバーなどの分野に適している。

### 【0053】

【発明の効果】本発明の二色成形用樹脂組成物は、ポリエステル系樹脂(A)とスチレン系樹脂(B)と、無機充填剤(D)と、必要によりポリカーボネート系樹脂(C)とで構成されているので、二色成形を異種樹脂で行なっても、安定な成形性及び高い密着性を達成できるとともに、機械的強度の高い二色成形品を得ることができる。

### 【0054】

【実施例】以下に、実施例に基づいて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0055】実施例及び比較例で用いたポリエステル系樹脂(A)、スチレン系樹脂(B)、ポリカーボネート系樹脂(C)、無機充填剤(D)及び一次材は以下の通りである。

#### 1. (A)ポリエステル系樹脂

(A-1) : ポリブチレンテレフタレート(融点225°C)  
(A-2) : 変性ポリブチレンテレフタレート(融点205°C)(1.2mol%イソフタル酸変性ポリブチレンテレフタレート共重合体)

#### 2. (B)スチレン系樹脂

(B-1) : アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS樹脂、ダイセル化学工業(株)製セビアンV660SF)

(B-2) : アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体(AAS樹脂、日立化成(株)製バイタックスV6700)

#### 3. (C)ポリカーボネート系樹脂

(C-1) : ポリカーボネート

#### 4. (D)無機充填剤

(D-1) : ガラス繊維

(D-2) : マイカ

#### 5. 一次材

① : (B-2) AAS樹脂

15

②: ポリカーボネート／ABSポリマーブレンド (PC  
／ABS樹脂、ダイセル化学工業(株)製 ノバロンS  
1100)

③: 二次材と同材

また、成形品の物性を以下のように評価した。

(引張強伸度) ASTM D-638に準拠して測定した。

(密着性評価)

(1) 引張りせん断強度

ASTM 1号ダンベル片を成形して二等分し、その半片を再度金型に配設した。次いで、残り半分の樹脂を金型キャビティ内に噴出させ、二種類の樹脂が密着した二色成形片を得た。得られた二色成形片について、ASTM d-638に準拠して引張りせん断強度を測定し、密着性評価の一指標とした。

(2) 密着状態

10

\*樹脂で平板(縦80mm×横80mm×厚み1mm)を成形し、この平板を金型(縦80mm×横80mm×厚み3mm)に配設した。次いで、金型キャビティ内に樹脂を噴出させて、二種類の樹脂が密着した二色成形片を得、得られた成形片の界面の一端に刃を入れ、引き裂いた。その破壊形態を以下の基準で評価した。

◎ 二種の樹脂は界面で剥離されず、界面以外の個所で破壊される(母材破壊)

○ 二種の樹脂は界面で剥離されず、一方の樹脂が一部えぐりとられる(一部母材破壊)

△ 二種の樹脂は界面で剥離するが、一方の樹脂が一部他方に付着する(一部凝集破壊)

× 二種の樹脂が界面で剥離する(界面剥離)

なお、実施例及び比較例で用いた樹脂の射出成型は、射出成形機(東芝(株)製、80t)下記の条件で行なった。

\*

#### 成形条件①

シリンダー温度(℃)	ノズル: 260	C1: 250
	C2: 240	C3: 220
射出速度	2.0 mm/min	
保圧力	600 kg/cm <sup>2</sup>	
金型温度	90°C	

成形機: 東芝 80t

#### 成形条件②

シリンダー温度(℃)	ノズル: 280	C1: 270
	C2: 260	C3: 260
射出速度	2.0 mm/min	
保圧力	600 kg/cm <sup>2</sup>	
金型温度	90°C	

実施例1～12及び比較例1～8

30

表1及び2に示す割合でポリエスチル系樹脂(A)、スチレン系樹脂(B)、ポリカーボネート系樹脂(C)及び無機充填剤(D)を用い、二軸押出機にて押出しして樹脂組成物を調製した。樹脂組成物をシリンダー内で溶融混練し、一次材の試験片の一部を配設した金型キャビティ内に二次材として射出させて、成形品(試験片)を得た。この成形品を用いて上記評価を行なった。結果を、一次材及び二次材の組合せ、成形条件とともに表1及び2に示す。比較として、スチレン系樹脂を用いない例及びスチレン系樹脂を過剰量用いた例について実施例と同様に評価を行なった。結果を表2に示す。

【0056】

【表1】

17

【表1】  
表1 実施例

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
(A-1) /重量部	100	100	-	-	-	100	-	-	100	-
(A-2) /重量部	-	-	100	100	-	-	100	100	-	100
(B-1) /重量部	20	40	20	20	20	20	20	-	20	20
(B-2) /重量部	-	-	-	-	-	-	-	20	-	-
(C-1) /重量部	-	-	-	-	-	10	10	-	-	-
(D-1) /重量部	40	40	40	80	60	40	40	80	40	40
(D-2) /重量部	-	-	-	-	-	20	-	-	20	-
成形条件	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
一次材	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
引張りせん断強度 (MPa)	51	42	57	46	66	54	65	53	62	67
密着状態	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
引張り強度(MPa)	120	118	115	151	141	116	115	148	120	115
引張り伸び度(%)	2.8	2.7	3.2	2.3	2.0	3.0	3.5	1.9	2.8	3.2

10  
20  
30

表2 比較例

	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8
(A-1) /重量部	-	-	100	-	-	-	-	100	-	-
(A-2) /重量部	100	100	-	100	100	100	-	100	100	100
(B-1) /重量部	20	-	-	-	-	120	-	-	-	120
(B-2) /重量部	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
(C-1) /重量部	10	-	-	-	10	-	40	-	10	-
(D-1) /重量部	40	60	40	40	40	40	40	40	40	40
(D-2) /重量部	-	20	-	-	-	-	-	-	-	-
成形条件	②	③	①	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
一次材	③	①	③	①	③	②	①	③	①	③
引張りせん断強度 (MPa)	74	73	63	50	-10	25	-10	35 <sup>b</sup>	30 <sup>b</sup>	-10
密着状態	○	○	○	×	×	×	×	○	○	△
引張り強度(MPa)	115	148	125	122	120	109	115	122	120	109
引張り伸び度(%)	3.5	1.9	3.1	3.4	3.6	2.7	3.7	3.4	3.6	2.7

表より明らかなように、スチレン系樹脂(B)を用いない比較例に比べ、実施例では、高い引張りせん断強度及び良好な密着状態を示し、密着性に優れていた。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

)

識別記号

F I

テマコード(参考)

C 08 K 7/02  
 // C 08 L 25/04  
 51/04  
 (C 08 L 67/02  
 69:00)

C 08 K 7/02  
 C 08 L 25/04  
 51/04

1) 密着力が弱く、離型時に折れため測定できなかった。

2) ガスが多く、ダンベル片では十分に密着しなかった。

18

(72)発明者 古井 健二  
静岡県富士市宮島973番地 ポリプラスチ  
ックス株式会社内

Fターム(参考) 3D023 BA01 BB01 BC00 BD00 BE04  
BE12 BE31  
4F206 AA13 AA24C AA28 AB11  
AB16 AH17 JA07 JB21 JN12  
JQ81  
4J002 BC022 BC062 BC072 BC112  
BN142 BN152 BN162 CF031  
CF041 CF061 CF071 CF081  
CG003 CP012 DA016 DA036  
DA076 DC006 DE106 DE116  
DE136 DE146 DE236 DG046  
DG056 DJ006 DJ016 DJ026  
DJ036 DJ056 DK006 DL006  
DM006 FA016 FA046 FA066  
FA086 FD016

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER: \_\_\_\_\_**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.